Zeitschrift fü

Dr.

Fünfter

Verlag

With kind regards from [illegible]

Nicht im Buchhandel.

2

Abdruck

aus der

Zeitschrift für allgemeine Physiologie.

Herausgegeben von

Dr. Max Verworn,

Professor der Physiologie und Direktor des physiologischen Instituts
an der Universität Göttingen.

Fünfter Band. Erstes Heft. 1905.

Verlag von Gustav Fischer in Jena.

Die Addition von Säuren und Alkalien durch lebendes Protoplasma.

Von J. O. Wakelin Barratt,
British Medical Association Research Student.
(Aus dem physiologischen Institut Göttingen.)

Mit 3 Abbildungen.

(Der Redaktion zugegangen am 5. Dezember 1904.)

In einer früheren Untersuchung[1]) wurde durch Bestimmung der relativen Leitfähigkeit gezeigt, daß Säuren und Alkalien mit dem lebenden Protoplasma von Paramäcium aurelia eine chemische Verbindung eingehen. In vorliegender Arbeit soll dieses Ergebnis auf einem anderen, von dem früheren unabhängigen Wege bestätigt werden, und zwar mit Hilfe der Messung elektromotorischer Kräfte von Konzentrationsketten mit Wasserstoffelektroden. Es ist jedoch ausgeschlossen, die Wasserstoffelektroden in der gewöhnlich benutzten Form — platinierte Platten, die von gasförmigem Wasserstoff umspült werden — hier zu verwenden, denn die lebenden Paramäcien vertragen nicht ohne Schädigung die Berührung mit den durch die Lösung perlenden Wasserstoffbläschen, und außerdem nimmt der hindurchgeleitete Wasserstoff der Lösung den Sauerstoff, bei dessen Mangel die Paramäcien zu Grunde gehen würden. Aus diesen Gründen gelangten die von Coehn[2]) vorgeschlagenen und zur Messung der Reaktion des Blutes bereits mit Erfolg benutzten Wasserstoffelektroden auch bei der vorliegenden Untersuchung von Konzentrationsketten zur Verwendung.

---

1) Die Wirkung von Säuren und Basen auf lebende Paramäcien, Zeitschr. f. allg. Physiol., Bd. 4, 1904, p. 438.

2) Eine neue Methode zur Bestimmung der Reaktion des Blutes, P. Fraenkel, Pflügers Arch. f. d. ges. Physiol., Bd. 96, 1904, p. 601.

Methode.

Die angewandte Methode beruht auf der NERNSTschen Theorie der elektromotorischen Kraft, gemäß welcher die Potentialdifferenz einer aus Wasserstoffelektroden bestehenden Kette, die in zwei miteinander in Berührung stehende Lösungen von verschiedener H^+- oder OH^--Ionenkonzentration getaucht ist, von dem Konzentrationsunterschied der beiden Lösungen abhängig ist. Wenn die H^+- oder OH^--Ionenkonzentration der einen Lösung bekannt ist, und man die elektromotorische Kraft der Kette mißt, dann berechnet man die H^+- oder OH^--Konzentration der zweiten Lösung aus der Formel

$$\pi = \frac{RT}{F} \ln \frac{c}{c_1}$$

vorausgesetzt, daß man die Potentialdifferenz an der Berührungsoberfläche der beiden Flüssigkeiten durch Hinzufügen einer verhältnismäßig großen Menge eines indifferenten Salzes zu den beiden Flüssigkeiten eliminiert. Wenn jedoch die EMK an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten nicht in dieser Weise ausgeschaltet werden kann, dann muß man statt obiger die Formel

$$\pi = \frac{2n\,RT}{F} \ln \frac{c}{c_1}$$

anwenden. In diesen Formeln ist R die Gaskonstante (8,31), T die absolute Temperatur, F die elektrische Ladung eines Grammions, n die Ueberführungszahl des Anions (für Säuren) resp. des Kations (für Alkalien), c die Ionenkonzentration der konzentrierten, c_1 die der verdünnten Lösung. Die Konzentration c ist bekannt; c_1 ist aus dem beobachteten Potentialunterschied zu berechnen.

Der Apparat, der zur Bestimmung der durch Paramäcien erzeugten Konzentrationsverminderung verwendet wurde, ist in Fig. 1 und 2 veranschaulicht. Aus der ersteren Figur ist die Einrichtung des gesamten Apparates ersichtlich; die letztere führt dagegen die Konzentrationskette selbst genauer vor Augen. Der Akkumulator *D* (Fig. 1), mit einer EMK von ungefähr zwei Volt, ist mit einem mit Schleifkontakt versehenen Draht *C* verbunden, dessen Widerstand 17,9 Ohm beträgt, und einem Widerstandskasten W, der einen weiteren Widerstand von 340 Ohm gibt; infolgedessen ist die Potentialdifferenz zwischen den beiden Enden von *C* ungefähr 0,1 Volt[1]).

---

1) Wenn die Potentialdifferenz größer als 0,1 Volt ist, hat man einen geringeren Widerstand in *W* einzuschalten.

Die EMK der Konzentrationskette *K* wird, nach POGGENDORFFS Methode, bei C mit Hilfe eines empfindlichen EDELMANNschen Galvanometers G kompensiert.

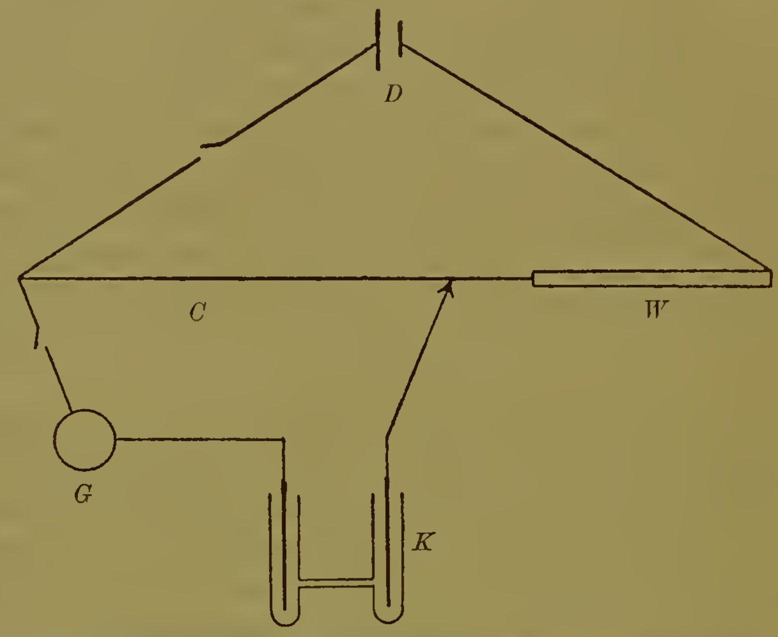


Fig. 1. *C* Drahtwiderstand, *W* Widerstandskasten, *D* Akkumulator, *K* Konzentrationskette, *G* Galvanometer.

In der Fig. 2 ist die Einrichtung der Konzentrationskette ausführlicher gezeichnet. Der Apparat besteht aus zwei Glasröhren *A*, deren Durchmesser 1,7 cm und deren Länge 8,0 cm beträgt. Diese Röhren, welche 18 ccm Flüssigkeit enthalten, sind durch ein mit einem Hahn versehenes Querstück verbunden, dessen innerer Durchmesser 0,7 cm beträgt. Dieser Hahn trennt die in den beiden Gliedern des Apparates enthaltenen Flüssigkeiten bis zu der Zeit der Ablesung am Galvanometer vollständig von einander.

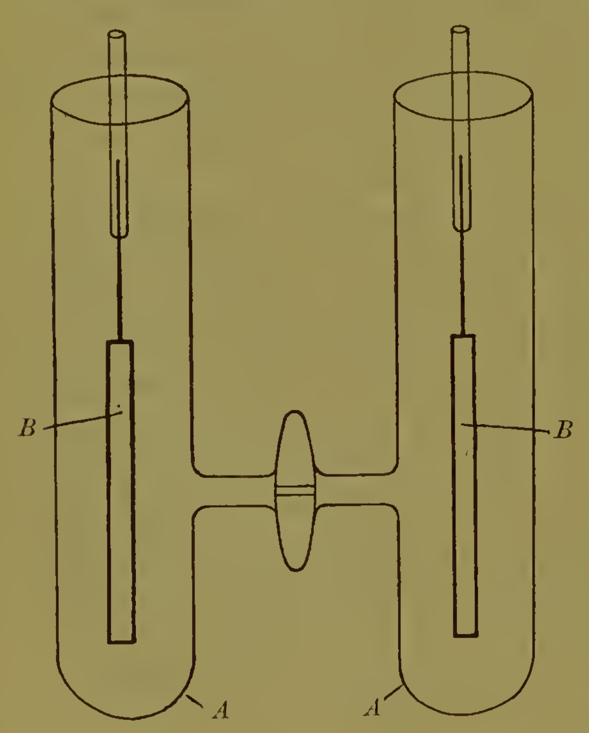


Fig. 2. Konzentrationskette. *A* die zwei Glieder des Apparates, die durch ein mit Hahn versehenes Querstück verbunden sind, *BB* Palladiumwasserstoffelektroden.

In die Röhren *A* Fig. 2, tauchen die Palladiumelektroden *BB*. Letztere bestehen aus zwei Stückchen Blech, die 1 cm breit und 7 cm lang sind, auf welche oben ein Palladiumdraht angeschweißt ist. Der Draht geht in einer Entfernung von 3 cm vom Palladiumblech in eine enge mit Quecksilber gefüllte Glasröhre von 3 mm Durchmesser hinein, deren untere Oeffnung um den Draht herum mit Schmelzglas abgeschlossen ist. Da die mit Quecksilber gefüllten Röhren unten in die in *A* enthaltene Flüssigkeit tauchen, so ist dieselbe Palladiumoberfläche immer vorhanden, obgleich die Höhe der Elektroden nicht immer ganz dieselbe bleibt. Die beiden Elektroden werden in einem Rahmen gehalten, damit sie nach Bedarf höher oder tiefer gestellt werden können.

Das Laden der Elektroden geschah nach den Angaben von FRAENKEL[1]). Nachdem die Elektroden zunächst in einer Gebläseflamme stark geglüht worden waren, wurden sie in ein großes Becherglas, das 2 Liter 0,3-proz. Salzsäurelösung enthielt, gestellt, und mit dem negativen Pol einer Stromquelle von 4 Volt Spannung verbunden, wobei die Anode ein Stück Platinblech bildete; ein eingeschalteter Widerstand reduzierte die Stromstärke auf 0,15 Ampère. Während des Ladens befanden sich die Elektroden symmetrisch in gleicher Entfernung von der Anode. Das Laden ist vollendet, sobald feine Wasserstoffbläschen an verschiedenen Punkten der Oberfläche erscheinen. Zuerst dauert das Laden der Elektroden ungefähr 40 Minuten; das Wiederladen dagegen gewöhnlich nur 20 Minuten oder noch kürzere Zeit. Die Elektroden werden in einem Becherglas, das 0,0001 n Salzsäure enthält, bis zum Gebrauch kurzgeschlossen aufbewahrt[2]). Gewöhnlich zeigen sie eine variable Potentialdifferenz während der ersten 4 Stunden nach dem Laden; nachdem sie aber 4 bis 6 Stunden lang in derselben sauren Flüssigkeit gewesen sind, zeigen sie gewöhnlich nur einen sehr kleinen Potentialunterschied und sind zum Gebrauch geeignet. Nach Verlauf von 2 Tagen, wenn nicht früher, muß man die Elektroden wieder laden. Der Potentialunterschied zwischen den in dieselbe Flüssigkeit tauchenden Elektroden betrug 0,0 Volt bis ± 0,006 Volt; in den Versuchen war er meistens kleiner als ± 0,003 Volt. Diese Differenz wurde vor und nach jeder Bestimmung der elektromotorischen Kraft der Konzentrationskette gemessen, und der Mittelwert der beiden Ablesungen genommen.

---

1) Loc. cit.

2) Auch kann man die Elektroden nacheinander laden. Beide Methoden sind wirksam.

Diese Versuche wurden folgendermaßen ausgeführt. Die verwendeten Paramäcien wurden von dem destillierten Wasser, in welchem sie enthalten waren, durch Zentrifugieren getrennt und in 15 ccm neuen destillierten Wassers oder einer 0,02 n Lösung eines indifferenten Elektrolyten hineingebracht. Diese Flüssigkeit wurde dann in ein Glied *A* des in Fig. 2 angegebenen Apparates hineingebracht; eine gleiche Menge derselben Flüssigkeit, jedoch frei von Paramäcien, in das andere Glied. Sofort wurden zur Flüssigkeit in jedem Glied des Apparates 1 bis 2 ccm einer 0,001 n Säurelösung resp. 0,01 n oder 0,005 n Alkalilösung hinzugefügt. Nach Verlauf von gewöhnlich ungefähr 15 Minuten, während die Paramäcien meistens noch lebten, wurden die Palladiumwasserstoffelektroden, deren Potentialdifferenz schon bestimmt worden war, aus der 0,0001 n Säurelösung resp. 0,001 n Alkalilösung, in welcher sie, wenn nicht im Gebrauch blieben, herausgenommen und in die beiden Glieder des Apparates, Fig. 2, hineingetaucht. Dann öffnete man den am Querstück befindlichen Hahn und las den Potentialunterschied der Kette ab. Der Hahn wurde alsdann geschlossen, die Palladiumelektroden in 0,0001 n Säurelösung getaucht und ihre Potentialdifferenz wieder gemessen.

Da die in jedes Glied des Apparates, Fig. 2, ursprünglich hineingebrachten Mengen Säure resp. Alkali bekannt sind, so ist es unnötig, den am Anfang des Versuches vorhandenen Potentialunterschied zu bestimmen. Hierin liegt ein erheblicher Vorteil der verwendeten Methoden, da es nicht möglich ist, vor Ablauf von 3 Minuten oder noch länger nach dem Mischen mit Säure oder Alkali eine Ablesung zu machen, während welchen Zeitraumes eine beträchtliche Konzentrationsveränderung stattfindet. Auch in dieser Hinsicht ist diese Methode der früheren [1]), bei welcher die zur Zeit des Mischens vorhandene Leitfähigkeit sich nicht messen läßt, überlegen. Wenn die Paramäcien in einem Glied des Apparates, Fig. 2, enthalten sind, kann man eine Galvanometerablesung machen, sobald die elektromotorische Kraft eine regelmäßige Veränderungsgeschwindigkeit zeigt [2]).

1) Loc. cit.

2) Das destillierte Wasser, von welchem die Paramäcien getrennt sind, ist gewöhnlich imstande, Säure und Alkali einer Lösung zu entziehen, obgleich in verhältnismäßig viel geringerer Menge als Paramäcien. Jedoch war die in einem Versuch in A, Fig. 2, hineingebrachte Quantität Waschwassers viel zu klein, um eine wesentliche Konzentrationsverminderung zu erzeugen.

Experimenteller Teil.

Die bei diesen Versuchen angewandten Säuren waren Salzsäure und Schwefelsäure; die verwendeten Alkalien die Hydroxyde von Kalium und Natrium. Wenn diese in tödlich wirkender Konzentration in einfacher, wässeriger Lösung verwendet wurden, so war der Ausschlag des Galvanometers so klein, daß sich die zwischen den Elektroden vorhandene Potentialdifferenz nicht schnell und genau kompensieren ließ. Wurde aber ein neutrales Salz zu der sauren oder alkalischen Lösung in einer 0,02 n Konzentration hinzugefügt, so verschwand diese Schwierigkeit; die verwendeten Salzlösungen übten auch während der Versuchsdauer keine merklich schädliche Wirkung auf die Paramäcien aus. Die verwendeten Salze waren: mit Salzsäure 0,02 n NaCl; mit Schwefelsäure 0,02 n Na_2SO_4; mit Kaliumhydroxyd 0,02 n KCl; und mit Natriumhydroxyd 0,02 n NaCl. Die Konzentration der verwendeten Säuren variierte von 0,00013 n bis zu 0,000067 n; diejenige der Alkalien von 0,00067 n bis zu 0,00033 n. Infolge ihres kleinen Dissociationsgrades sind die außerordentlich schwachen Elektrolyten Ammoniak, Phenol, Borsäure und Blausäure, welche in der früheren, schon erwähnten Arbeit[1]) zum Versuche dienten, zu Konzentrationsketten unbrauchbar.

Zum Berechnen der dem beobachteten Potentialunterschiede entsprechenden Konzentrationsverminderung wurde bei allen Versuchen, die in den Tabellen 1 bis 3 mit Ausnahme der Versuche 24 und 15 angegeben sind, die einfachere, auf Seite 2 gegebene Formel benutzt, da an der Berührungsoberfläche keine Potentialdifferenz bei Anwesenheit eines neutralen Salzes vorhanden ist.

Von großer Wichtigkeit ist es bei diesen Versuchen, zumal wenn Alkalien verwendet werden, ganz sicher zu sein, daß die benutzten Flüssigkeiten kohlensäurefrei sind. Gewöhnlich enthält destilliertes Wasser eine wechselnde Menge Kohlensäure. Wenn der hierdurch bedingte Fehler nicht vermieden wird, so wird die berechnete Menge des aus der Lösung verschwindenden Alkalis zu hoch sein. Das destillierte Wasser wie auch die verwendeten Salzlösungen ließen sich von Kohlendioxyd dadurch befreien, daß man bei Zimmertemperatur einen Strom CO_2-freier Luft durch die Flüssigkeit 6 Stunden lang hindurchgehen ließ.

Mit Salzsäure und Schwefelsäure wurden die in Tabelle 1 angeführten Versuchsreihen bei Zimmertemperatur (22° C bis 24,5° C)

1) Loc. cit.

folgendermaßen ausgeführt. Die benutzten Paramäcien wurden von der Heuinfusion, in welcher sie gezüchtet wurden, mittels Zentrifugierens getrennt und in destilliertes Wasser hineingebracht. Von letzterem wurden sie wieder durch Zentrifugieren getrennt, und nachdem sie jetzt von Gemischen der Heuinfusion, wie auch von Kolpidien und suspendierten Teilchen frei waren, wurden sie in eine 0,02 n Lösung eines neutralen Salzes gebracht, und der Versuch wie oben fortgeführt. Da das Zentrifugieren die Paramäcien beschädigt, so wurde dasselbe auf das kleinste zur Reingewinnung der Tiere notwendige Maß beschränkt, so daß die angewandte Zentrifugalkraft eben genügend war, um die Paramäcien ohne unangemessenes Komprimieren niederzufällen. Ohne die größte Vorsicht würden die Paramäcien schon in einer halben Stunde infolge des Zentrifugierens sterben. Die Konzentration der benutzten Säure war die stärkste, die man anwenden konnte, ohne die Tiere innerhalb der Versuchszeit, welche zwischen 6 und 40 Minuten schwankte und eine durchschnittliche Dauer von 20 Minuten hatte, zu töten. Benutzt man eine Säurekonzentration von 0,000067 n, so bewegen sich die meisten am Schluß des Versuches lebenden Paramäcien gewöhnlich nur schwach, und in der Regel waren alle nach Verlauf von 1 bis 2 Stunden tot. Nach dem Versuch bestimmte man die Zahl der verwendeten Paramäcien dadurch, daß man zunächst die die Tiere enthaltende Flüssigkeit auf 200 ccm verdünnte, und dann davon 1 ccm auf eine auf den Tisch eines Mikroskopes gelegte, in Quadraten liniierte Glasplatte brachte. Die toten Paramäcien wurden zuerst gezählt, und dann, nachdem man einen Tropfen starke Essigsäure hinzugefügt hatte, wurde die Gesamtzahl bestimmt. Ferner wurden Bestimmungen der Zahl der in einem Kubikcentimeter enthaltenen Paramäcien von Zeit zu Zeit während der Dauer der Versuche gemacht. Diese Bestimmungen, welche nur wenig voneinander variierten, gaben eine Durchschnittszahl von 2200, welche dazu diente, um die in der dritten Spalte von Tabelle 3 gegebenen Beträge zu berechnen, indem man das Gewicht der verwendeten Paramäcien dadurch erhielt, daß man die Zahl der Tiere durch obigen Durchschnitt teilte, und den Quotienten mit dem spezifischen Gewicht der Paramäcien multiplizierte. Letztere bestimmte Jensen [1]) auf 1,25.

Nach Zusatz von Säure zu der die Paramäcien enthaltenden Flüssigkeit bemerkt man einen Potentialunterschied zwischen den Palladium-

1) Die absolute Kraft einer Flimmerzelle, Arch. f. d. ges. Physiol., Bd. 54, 1893, p. 537.

Tabelle 1.
Die durch Paramäcien erzeugten Konzentrationsverminderungen von Säuren.

Nummer des Versuches	T.	Die in der Konzentrationskette enthaltene Flüssigkeit	EMK der Konzentrationskette[1])	Entsprechende Abnahme der Säure	Zahl der Paramäcien	Am Ende des Versuches lebende Paramäcien
1	24,5°	0,000133 n HCl in 0,005 n NaCl	+ 0,0264 Volt nach 15 Minuten = 0,000046 n HCl	65 Proz.	106 000	55 Proz.
2	22°	„ „ „ „ 0,02 „ „	+ 0,0237 Volt nach 10 Minuten = 0,000052 n HCl	61 „	35 000	10 „
3	„	„ „ „ „ „ „ „	+ 0,0237 Volt nach 6 Minuten = 0,000052 n HCl	61 „	31 000	11 „
4	„	0,000067 „ „ „ „ „ „	+ 0,0176 Volt nach 14 Minuten = 0,000033 n HCl	50 „	11 000	88 „
5	„	„ „ „ „ „ „ „	+ 0,0302 Volt nach 28 Minuten = 0,000020 n HCl	70 „	36 000	92 „
6	24°	0,000067 n H_2SO_4 in 0,02 n Na_2SO_4	+ 0,0133 Volt nach 24 Minuten = 0,000038 n H_2SO_4	42 „	17 000	78 „
7	„	„ „ „ „ „ „ „	+ 0,0262 Volt nach 40 Minuten = 0,000022 n H_2SO_4	67 „	24 000	70 „
8	„	„ „ „ „ „ „ „	+ 0,0233 Volt nach 27 Minuten = 0,000025 n H_2SO_4	62 „	28 000	83 „
9	„	„ „ „ „ „ „ „	+ 0,0187 Volt nach 21 Minuten = 0,000030 n H_2SO_4	55 „	13 000	70 „

1) Das + Zeichen bedeutet, daß der Strom in der Kette vom Paramäcien enthaltenden bis zum paramäcienfreien Glied fließt.

elektroden, sobald letztere in den in Fig. 2 gezeichneten Apparat hineingetaucht werden, und die Stromrichtung im Apparat vom Paramäcien enthaltenden zum paramäcienfreien Gliede liegt. Die Potentialdifferenz, die von Anfang an groß ist, nimmt zuerst schnell, dann langsam zu. In den in Tabelle 1 angegebenen Versuchen stieg die Potentialdifferenz am Ende des Versuches auf 13 bis 30 Millivolt. Dieser Differenz entspricht eine zwischen dem paramäcienfreien und dem Paramäcien enthaltenden Gliede des in Fig. 2 gezeichneten Apparates bestehende Verschiedenheit der Konzentration von 100 : 58, resp. 100 : 30. Da die Konzentration im paramäcienfreien Gliede unverändert bleibt, so muß man schließen, daß die Gegenwart von Paramäcien eine Abnahme der in der Flüssigkeit enthaltenen H^{+}-Ionen verursacht. Da die verwendeten Paramäcien am Ende des Versuches meistens noch lebendig waren (vergl. Spalte 7 Tabelle 1) [1]), so liegt es auf der Hand, daß diese Abnahme auf der Wirkung lebenden, nicht toten Protoplasmus beruht. Da Säure in dem Prozeß verschwindet, so darf man ferner schließen, daß ein chemischer, im Gegensatz zu einem katalytischen Prozeß zwischen Säure und lebenden Protoplasma stattfindet. Die Menge der verschwindenden Säure variiert von 70 Proz. (Versuch 5) bis zu 42 Proz. (Versuch 6). Da der Prozentgehalt der verwendeten Säure nicht in allen Versuchen gleich ist, so ist in dieser, wie in der früheren Arbeit die Methode angewandt, die Menge der verbrauchten Säure in Prozente des vorhandenen Protoplasmas umzurechnen. Zu diesem Zwecke ist in Tabelle 3 das Gewicht der zum Versuche verwendeten Paramäcien in der dritten Spalte angegeben, in der vierten das Gewicht der verschwundenen Säure; daraus ist in der fünften Spalte das letztere in Prozenten des ersteren berechnet. Aus dieser Tabelle ersieht man, daß das Gewicht der für die Versuche mit Säuren verwendeten Paramäcien von 6 mg bis 60 mg variierte, die Zahl derselben von 11000 bis 106000, während die Menge der am Anfang in jedem Gliede des in Fig. 2 gezeichneten Apparates enthaltenen Säure 0,069 mg bis 0,035 mg Salzsäure, resp. 0,044 mg Schwefelsäure betrug. Das Gewicht der aus der Lösung verschwundenen Salzsäure betrug 0,08 Proz. (Versuch 1) bis 0,30 Proz. (Versuch 4) des Gewichts der verwendeten Paramäcien, und dasjenige der Schwefelsäure 0,18 Proz. (Versuch 8)

1) Jedoch bewegten sich die Paramäcien am Ende des Versuches gewöhnlich nur schwach. Auch starben sie meistens innerhalb einer Stunde nachher.

bis 0,36 Proz. (Versuch 9). Rechnet man letzteres auf ein äquimolekulares Gewicht von Salzsäure um, so beträgt die verschwundene Säure 0,14 bis 0,27 Proz. Die Zahl der verschwundenen Grammmoleküle Säure pro Kilogramm Paramäcien berechnet man durch Multiplizieren des Prozentgehaltes mit 0,274.

Mit den Hydroxyden von Kalium und Natrium wurden die in Tabelle 2 angegebenen Versuche ausgeführt. Die Versuchsbedingungen waren meistens dieselben wie bei Säuren; deshalb brauchen nur wenige weitere Einzelheiten erwähnt zu werden.

Wenn man Versuche mit Alkalien macht, und zwar in einer Konzentration, welche genügend stark ist, um die Tiere in weniger als 10—15 Minuten zu töten, so zerfallen viele Paramäcien, weshalb es am Schluß des Versuchs nicht möglich ist, die Zahl der anfänglich vorhandenen Paramäcien zu bestimmen. Selbst wenn die verwendete Konzentration alle Organismen erst nach 45—60 Minuten tötet, so zerfällt doch eine gewisse Menge Paramäcien. Diese Schwierigkeit kann man dadurch vermeiden, daß man die Konzentration des verwendeten Alkalis vermindert, oder die Zahl der Paramäcien vergrößert; da jedoch die Paramäcien zuweilen sehr leicht verletzbar sind, mißlangen doch von Zeit zu Zeit Versuche durch Zerfallen der Tiere. In jedem Versuch ist die Möglichkeit vorhanden, daß die durch Zählen ermittelte Zahl der Paramäcien kleiner ist, als in Wirklichkeit vorhanden sind.

Wenn man Alkalien zum Versuche verwendet, so ist die Stromrichtung derjenigen bei den Versuchen mit Säuren entgegengesetzt, das heißt: der Strom fließt vom paramäcienfreien zum Paramäcien enthaltenden Gliede des in Fig. 2 gezeichneten Apparates, und zwar deshalb, weil die H^+-Ionenkonzentration, von welcher der Potentialunterschied der Palladiumwasserstoffelektroden abhängt, gleich $1,2 \times 10^{-14}$ geteilt durch die in jedem Gliede vorhandene OH^--Ionenkonzentration ist, und deshalb letzterem umgekehrt proportional ist. Die Potentialdifferenz an der Berührungsoberfläche der beiden Flüssigkeiten liegt in der entgegengesetzten Richtung wie die zwischen den Elektroden vorhandene, von welcher sie subtrahiert werden muß, falls man sie nicht durch Zusatz von neutralem Salz ausschaltet.

Ebenso wie in den oben erwähnten Versuchen bei Zusatz von Säure, ließ sich auch nach Zusatz von Alkali bei Zimmertemperatur (20° bis 22°) zu beiden Gliedern des in Fig. 2 gezeichneten Apparates am Schluß der Versuche eine beträchtliche Potentialdifferenz zwischen den Palladiumelektroden feststellen, die 31,5 Millivolt (Versuch 15) bis 68 Millivolt (Versuch 12) betrug, und die einem Konzentrations-

Tabelle 2.

Die durch Paramäcien erzeugten Konzentrationsverminderungen von Alkalien.

Nummer des Versuches	T.	Die in der Konzentrationskette enthaltene Flüssigkeit	EMK der Konzentrationskette [1]	Entsprechende Abnahme des Alkalis	Zahl der Paramäcien	Am Ende des Versuches lebende Paramäcien
10	22°	0,00067 n KOH in 0,02 n KCl	— 0,0344 Volt nach 9 Minuten = 0,00017 n KOH	75 Proz.	64 000	82 Proz.
11	20°	0,00033 „ „ „ „ „ „	— 0,0660 Volt nach 16 Minuten = 0,00003 n KOH	92 „	25 000	72 „
12	„	„ „ „ „ „ „ „	— 0,0682 Volt nach 11 Minuten = 0,00003 n KOH	92 „	23 000	76 „
13	„	„ „ „ „ „ „ „	— 0,0363 Volt nach 8 Minuten = 0,00008 n KOH	76 „	50 000	85 „
14	„	0,00067 n NaOH	— 0,0341 Volt nach 13 Minuten = 0,00002 n NaOH	98 „	57 000	70 „
15	21°	„ „ „	— 0,0315 Volt nach 6 Minuten = 0,00002 n NaOH	97 „	45 000	78 „
16	„	„ „ „ in 0,02 n NaCl	— 0,0475 Volt nach 7 Minuten = 0,00010 n NaOH	85 „	36 000	27 „
17	22°	0,00033 „ „ „ „ „ „	— 0,0354 Volt nach 10 Minuten = 0,00008 n NaOH	76 „	27 000	85 „

1) Das —Zeichen bedeutet, daß der Strom in der Kette vom paramäcienfreien bis zum Paramäcien enthaltenden Gliede fließt.

unterschied in den beiden Gliedern des Apparates von 100 : 3 resp. 100 : 8 entsprach. Daraus folgt, daß das Protoplasma von Paramäcien OH^--Ionen aus der Lösung zu entziehen vermag. Da die meisten Tiere am Ende des Versuches lebend waren (vergl. Spalte 7, Tabelle 2), so folgt ferner daraus, daß diese Entziehung durch lebende Paramäcien bewirkt wird. Da Alkali verschwindet, so muß man schließen, daß eine chemische Reaktion zwischen OH^--Ionen und Protoplasma stattfindet, und daß der Prozeß seiner Natur nach nicht katalytisch ist. Die Menge des entnommenen Alkalis betrug 75 Proz. bis 98 Proz. der ursprünglich vorhandenen Quantität. Da in den verschiedenen Versuchen die verwendete Konzentration von 0,00067 n bis 0,00033 n variierte, da ferner die Zahl der benutzten Paramäcien in den Versuchen von 23000 bis 50000 variierte, so ist es von Interesse, den Betrag des verschwindenden Alkalis in Prozenten der Paramäcien auszudrücken.

Tabelle 3.
Die entnommenen Mengen Säure oder Alkali in Prozenten des Gewichts der verwendeten Paramäcien.

Nummer des Versuches	T	Gewicht der Paramäcien	Säure oder Alkali von den Paramäcien aufgenommen		Menge der von 100 Teilen Paramäcien entnommenen Säure oder Alkali	
1	24,5°	60,2 mg	0,047 mg HCl	(15′)	0,08 Teile HCl	
2	22°	19,8 „	0,044 „ „	(10′)	0,22 „ „	
3	22°	17,6 „	0,044 „ „	(6′)	0,25 „ „	
4	22°	6,2 „	0,018 „ „	(14′)	0,30 „ „	
5	22°	20,1 „	0,026 „ „	(28′)	0,13 „ „	
6	24°	9,7 „	0,021 „ H_2SO_4	(24′)	0,21 „ H_2SO_4	[= 0,16 Teile HCl]
7	24°	13,6 „	0,033 „ „	(40′)	0,24 „ „	[= 0,18 „ „]
8	24°	16,6 „	0,031 „ „	(27′)	0,18 „ „	[= 0,14 „ „]
9	24°	7,4 „	0,027 „ „	(31′)	0,36 „ „	[= 0,27 „ „]
10	22°	36,8 mg	0,422 mg KOH	(9′)	1,14 Teile KOH	
11	20°	14,2 „	0,265 „ „	(16′)	1,79 „ „	
12	20°	13,1 „	0,265 „ „	(11′)	1,95 „ „	
13	20°	28,4 „	0,210 „ „	(8′)	0,74 „ „	
14	20°	32,4 „	0,392 „ NaOH	(13′)	1,24 „ NaOH	[= 1,07 Teile KOH]
15	21°	25,6 „	0,391 „ „	(6′)	1,52 „ „	[= 2,11 „ „]
16	21°	20,4 „	0,342 „ „	(7′)	1,67 „ „	[= 2,35 „ „]
17	22°	15,4 „	0,151 „ „	(10′)	0,99 „ „	[= 1,40 „ „]

Zu diesem Zweck wird in der dritten Spalte der Tabelle 3 das Gewicht der verwendeten Tiere in Milligrammen angegeben, ferner in der vierten Spalte der Betrag des durch die Paramäcien der Lösung entnommenen Kalium- resp. Natriumhydroxyds. Von den beiden

letzteren werden in der fünften Spalte die Prozentsätze des entnommenen Kalium- resp. Natriumhydroxyds berechnet. Dieselben betragen 0,74—1,95 Proz. für Kaliumhydroxyd und 0,99—1,67 Proz. für Natriumhydroxyd. Rechnet man letztere zu äquimolekularen Mengen von Kaliumhydroxyd um, so variieren die Prozentsätze von 1,40 bis 2,35 Proz.

Vergleicht man die entnommene Menge Säure und Alkali miteinander, so sieht man, daß nicht nur die Konzentrationsverminderung von Alkalilösungen (75—98 Proz., Tabelle 2) größer als diejenige von Säurelösungen (42—70 Proz., Tabelle 1) ist, sondern daß auch der Prozentsatz des entnommenen Alkalis (0,74—2,35 Proz., Tabelle 3) größer ist als der der entnommenen Säure (0,08—0,30 Proz., Tabelle 3), und im Durchschnitt der erstere (1,57 Proz. KOH) 8,3mal so groß wie der letztere (0,19 Proz. HCl) ist. Dieses Verhältnis ist von großem Interesse in Hinsicht auf die Chemotaxis der Paramäcien gegenüber Säuren und Alkalien.

An dieser Stelle muß man den Einfluß der Kohlensäureproduktion auf diese Versuche betrachten. Eine binnen kurzem zu veröffentlichende Untersuchung über die von Paramäcien erzeugte Menge CO_2 zeigte, daß in verschiedenen Versuchen (14—17° C) die CO_2-Produktion per diem 3,4—5,3 Proz. des Gewichts der Paramäcien betrug. Bei letzterer Geschwindigkeit würde die CO_2-Produktion in 15 Minuten 0,05 Proz. des Gewichts der Paramäcien betragen. Letztere Menge würde, vorausgesetzt, daß kein Kohlendioxyd durch Diffusion in die Luft verloren ginge, bei einem Gewicht der Paramäcien von 100 mg verursachen, daß die in der Röhre *A*, Fig. 2, enthaltenen 15 ccm Flüssigkeit 0,0001 n CO_2 enthalten. Da aber Kohlensäure in dieser Konzentration nur zu 5 Proz. ionisiert ist, so würde die H^+-Ionenkonzentration nur 0,000006 n sein, eine Menge, welche zu klein ist, um die Genauigkeit des in der letzten Spalte von Tabelle 3 berechneten Säureprozentsatzes wesentlich zu beeinflussen. Wenn in den in Tabelle 2 angegebenen Versuchen Kohlensäure sagen wir 30 Minuten lang mit obiger Geschwindigkeit erzeugt wäre, so würde die Konzentration des vorhandenen Alkalis die in Tabelle 4 aufgeführten Beträge ausmachen. In dieser Tabelle ist die wirkliche Zeitdauer der Versuche in Klammern in der vierten Spalte angegeben. Diese Berechnungen zeigen, daß bei obiger Geschwindigkeit die CO_2-Produktion keinen großen Versuchsfehler bedingt. Ehe man in den in Tabelle 2 angeführten Versuchen das Alkali hinzufügte, wurden die Paramäcien vom destillierten Wasser, in welchem sie enthalten waren, zuerst mittelst Zentrifugierens getrennt und wieder

in neues destilliertes Wasser gebracht. Auf diese Weise wurde das verwendete Alkali nicht durch schon vor dem Anfang des Versuches erzeugtes Kohlendioxyd verändert.

Tabelle 4.

CO_2-Produktion von Paramäcien, zu 5 Proz. ihres Gewichts in 24 Stunden.

Nummer des Versuches	Gewicht der verwendeten Paramäcien	Menge der in 30 Minuten erzeugten Paramäcien	Entsprechende Menge KOH	Im Versuche entnommene Menge KOH
10	36,8 mg	0,037 mg	0,10 mg	0,42 mg
11	14,2 „	0,014 „	0,04 „	0,27 „
12	13,1 „	0,013 „	0,03 „	0,27 „
13	28,4 „	0,028 „	0,07 „	0,21 „
14	32,4 „	0,032 „	0,08 „	0,54 „
15	25,6 „	0,026 „	0,06 „	0,54 „
16	20,4 „	0,020 „	0,05 „	0,48 „
17	15,3 „	0,015 „	0,04 „	0,21 „

Bis jetzt haben wir das durch Paramäcien bewirkte Verschwinden von Säuren und Alkalien nur bezüglich der H^+- resp. OH^--Ionenkonzentration betrachtet. Es ist jedoch von außerordentlichem Interesse, die Wirkungsweise der Anionen der Säuren und der Kationen der Alkalien zu kennen. Nur wenn dies bekannt ist, kann man die Natur des hervortretenden Prozesses deuten. Wenn die Erscheinung von der Reaktion, z. B. der Salzsäure auf eine einfache oder substituierte NH_2-Seitengruppe des Proteïdmoleküls herrührt, so würde der einfachste Typus der Reaktion

$$M + H^+ + Cl^- = MHCl \qquad (1)$$

oder

$$M + H^+ + Cl^- = MH^+ + Cl^- \qquad (2)$$

sein, worin M ein Proteïdmolekül bedeutet. Wenn aber der Prozeß ein Neutralisationsvorgang ist, dann würde der einfachste Typus der Reaktion mit Säuren

$$MOH + H^+ + Cl^- = MCl + H_2O \qquad (3)$$

oder

$$MOH + H^+ + Cl^- = M^+ + Cl^- + H_2O \qquad (4)$$

und mit Alkalien

$$MH + K^+ + OH^- = MK + H_2O \qquad (5)$$

oder

$$MH + K^+ + OH^- = M^- + K^+ + H_2O \qquad (6)$$

sein, worin MOH und MH Proteïdmoleküle bedeuten. Wenn man diese Formeln vergleicht, so sieht man, daß in (1), (3) und (5) die Anionen der Säure resp. Kationen des Alkalis ihre Ladung verlieren

und mit dem Proteïdmoleküle sich verbinden, während in Formel (2), (4) und (6) die Anionen der Säure resp. Kationen des Alkalis sich an der Reaktion nicht beteiligen, sondern unverändert bleiben und einen elektrischen Strom leiten. In den letzteren Fällen sind auch die veränderten Proteïdmoleküle elektrisch geladen, aber wegen ihrer Größe würde ihre Ionengeschwindigkeit, verglichen mit derjenigen der einfachen Ionen, wie Cl^- oder K^+, sehr gering sein. Mittels Konzentrationskette ist es möglich, die Konzentration der letzteren zu bestimmen, wenigstens diejenige der Cl^--Ionen. Leider sind die experimentellen Schwierigkeiten der Messung der Alkalimetallionen nicht unbeträchtlich; es ist mir jedoch gelungen, den Einfluß von Paramäcien auf die Cl^--Ionen von Salzsäure mittels Kalomelelektroden zu bestimmen.

Zu diesem Zweck stellte ich eine Konzentrationskette folgendermaßen zusammen:

$$\mathrm{Hg} \mathop{|}_{\varepsilon_1} \mathrm{HgCl} + \mathrm{HCl} \mathop{|}_{\varepsilon_3} \mathrm{HCl} + \text{Paramäcien} + \mathrm{HgCl} \mathop{|}_{\varepsilon_2} \mathrm{Hg}$$

In dieser Kette sind zwei Quecksilberelektroden vorhanden, von denen die eine nur von festem Kalomel und einer Salzsäurelösung umspült wird, und die andere von festem Kalomel und Salzsäurelösung, in welcher Paramäcien vorhanden sind. Die beiden Flüssigkeiten berühren einander. Potentialunterschiede finden an drei Stellen statt: zwischen dem Quecksilber und der ersten Flüssigkeit, ε_1; zwischen dem Quecksilber und der zweiten Flüssigkeit, ε_2; an der Berührungsoberfläche der Flüssigkeiten, ε_3. Der erste und der dritte Unterschied sind von der Quecksilberionenkonzentration in den Flüssigkeiten abhängig; der zweite hängt von der Chlorionenkonzentration der beiden Flüssigkeiten ab. Die Differenz zwischen den ersten und zweiten Potentialunterschieden, daß ist $\varepsilon_1 - \varepsilon_2$, ist

$$= \frac{RT}{F} \ln \frac{C_{Hg\ \text{konz.}}}{C_{Hg\ \text{verd.}}}$$

und da die Quecksilberionenkonzentration der Chlorionenkonzentration proportional ist, so ist

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_2 = \frac{RT}{F} \ln \frac{C_{Cl\ \text{konz.}}}{C_{Cl\ \text{verd.}}} -$$

$$= \frac{RT}{F} \ln \frac{C_{HCl\ \text{konz.}}}{C_{HCl\ \text{verd.}}}$$

da die Salzsäure in der verwendeten Konzentration völlig dissoziiert und die Sättigungskonzentration des Quecksilberchlorids ($1{,}0 \times 10^{-6}$) so klein ist, daß sie ohne merkbaren Fehler vernachlässigt werden

kann. Der Potentialunterschied an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten ε_3 ist

$$= \frac{RT}{F} \cdot \frac{u-v}{u+v} \cdot \ln \frac{C_{HCl\ konz.}}{C_{HCl.\ verd.}}$$

Daraus ergibt sich als gesamte Potentialdifferenz der Kette

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_2 + \varepsilon_3 = \frac{RT}{F} \cdot \frac{2u}{u+v} \cdot \ln \frac{C_{HCl\ konz.}}{C_{HCl\ verd.}}$$

Es ist zu beachten, daß der Potentialunterschied $\varepsilon_1 - \varepsilon_2$ in derselben Richtung liegt wie ε_3. Wenn die Stärke der konzentrierten Salzsäurelösung zweimal so groß ist als diejenige der verdünnten Salzsäurelösung, so ist die gesamte Potentialdifferenz bei 18° C

$$= 0{,}058 \cdot \frac{2 \cdot 318}{318 + 65{,}9} \cdot \log \frac{2}{1} = 0{,}0289 \text{ Volt.}$$

Der Apparat, welcher zu diesen Versuchen diente, ist in Fig. 3 gezeichnet. Er besteht aus zwei Glasröhren *A*, *B* von 1 cm Durchmesser und 4 cm Länge, deren Inhalt 4 ccm beträgt. In jeder Röhre befindet sich unten Quecksilber, mit einer dünnen Schicht Kalomel bedeckt, und oben eine Salzsäurelösung von ungefähr 0,0001 n Konzentration mit HgCl gesättigt; außerdem sind in einer Röhre auch Paramäcien vorhanden. Im unteren Ende jeder Röhre ist ein Platindraht *E* eingeschmolzen. Die beiden Röhren werden von einem horizontalen Glasstab *F*, der mit einem vertikalen Glied *C* versehen ist, getragen. Oben ist ein Heber *D*, welcher in der Mitte mit einem Hahn versehen ist; letzterer verbindet die Röhren *A* und *B* miteinander. Die Flüssigkeit im Heber enthielt 0,0001 n HCl und in einigen Versuchen (um die Leitfähigkeit zu erhöhen) 0,01 n bis 0,05 n KNO_3.

Das Messen der Potentialdifferenz der Kette wurde wie bei den Versuchen mit Palladiumelektroden, Fig. 1, ausgeführt.

Bei Beginn eines Versuches wurden zuerst die Platinelektroden *E*, *E* mit Quecksilber bedeckt, wie in Fig. 3. Dann wurde eine dünne Schicht feuchtes Kalomel in jede Röhre hineingegeben, und danach 1 ccm Salzsäurelösung von gewöhnlich 0,0005 n Konzentration. Alsdann wurden 3—4 ccm destilliertes Wasser in *A* hineingetan, und in *B* dieselbe Menge mit Paramäcien versetzten, destillierten Wassers. Die Paramäcien waren sehr sorgfältig in destilliertem Wasser gewaschen und blieben gewöhnlich 1—2 Tage vor dem Gebrauch in demselben. Nachdem der Inhalt der Röhren mit einem Glasstab umgerührt war, wurde in Zeiträumen von 15 bis zu 40 Minuten der

Heber hineingesetzt und der Potentialunterschied der Kette gemessen. Zwischen den Versuchen blieben alle dazu verwandten Glasapparate mit destilliertem Wasser gefüllt.

In Tabelle 4 sind die Resultate von 7 Versuchen angegeben, zusammen mit 4 Kontrollversuchen. Die Versuchstemperatur variiert von 15 bis 17 ° C, und die verwendete Salzsäurekonzentration von

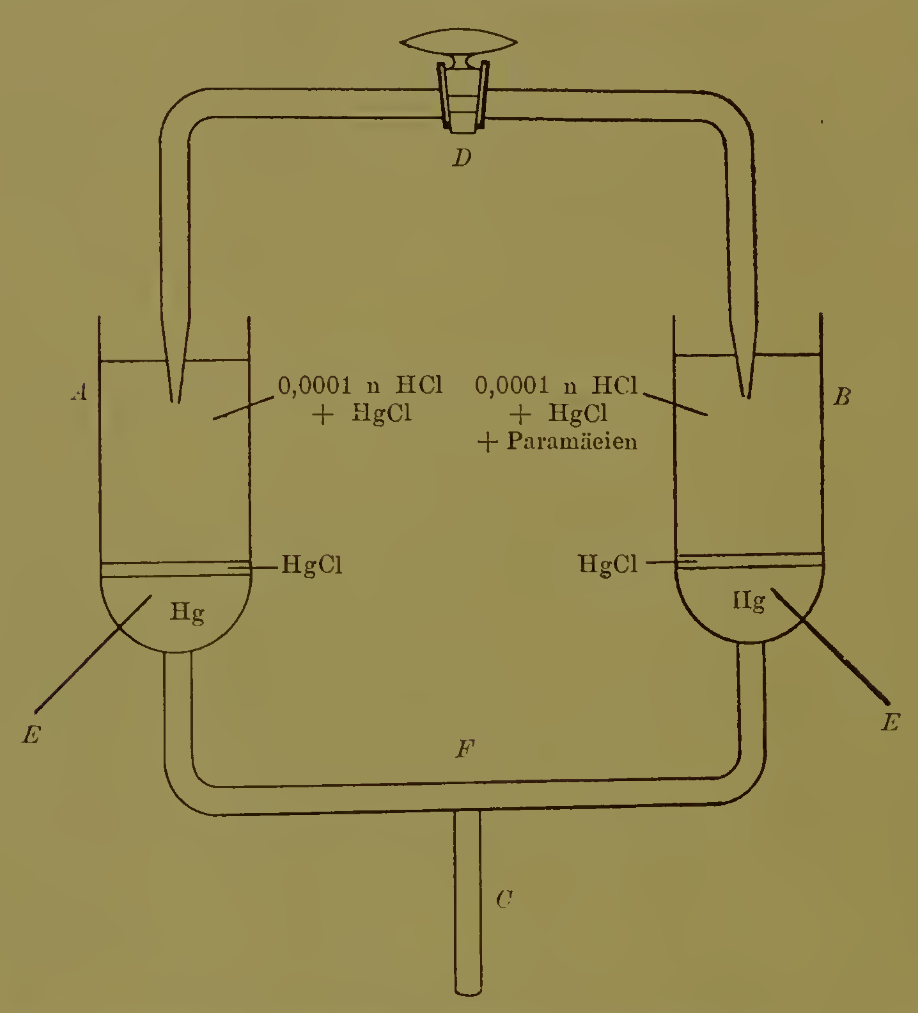


Fig. 3. Kalomelquecksilberkonzentrationskette. *A* Glied enthaltend von unten aufwärts, Quecksilber, Schicht von HgCl, 0,0001 n Salzsäurelösung mit HgCl gesättigt, *B* Glied wie *A* gemacht, aber mit Zusatz von Paramäcien, *E E* ins Glas geschmolzene Platindrähte, *F* horizontaler Glasstab mit vertikalem Stück, *C* welcher die Glieder *A B* zusammenhält, *D* Heber mit Hahn versehen, und mit 0,0005 n HCl-Lösung gefüllt.

0,00024 n bis 0,000067 n. Die 3 ersten Versuche waren ohne Zusatz von KNO_3, die 4 letzten (Versuch 4—7) mit Zusatz von KNO_3. Auch wurden 2 Kontrollversuche (Versuch 8 und 9) ohne und 2 (Versuch 10 und 11) mit Zusatz von KNO_3 ausgeführt. Durch KNO_3 wird die Leitfähigkeit der Lösungen häufig vergrößert; auch sind die Galvanometerausschläge beträchtlich, deshalb ist der Potentialunterschied

Tabelle 5.

Versuche mit Kalomelelektroden.

Nummer des Versuches	T	Die in der Konzentrationskette enthaltenen Flüssigkeiten		Stromrichtung	Zahl der Paramäcien	Zustand der Paramäcien nach dem Versuche
1	17°	0,000067 n HCl + HgCl	0,000067 n HCl + HgCl + Paramäcien	← + 0,014 Volt (25′)	37 000	Einige sind tot; andere bewegen sich schwach
2	17°	"	"	← (20′)	19 000	Lebend am Schlusse des Versuches; alle tot innerhalb einer Stunde
3	15°	0,00012 n HCl + HgCl	0,00012 n HCl + HgCl + Paramäcien	← (15′)	30 000	Tot nach 8 Minuten
4	17°	0,0001 n HCl + HgCl + 0,05 n KNO_3	0,0001 n HCl + HgCl + Paramäcien + 0,005 n KNO_3	← + 0,045 " (40′)	46 000	Lebend am Schlusse des Versuches; alle tot innerhalb einer halben Stunde nachher
5	17°	"	"	← + 0,017 " (15′)	5 000	Tot nach 4 Minuten
6	17°	"	"	← + 0,025 " (30′)	35 000	Lebend und bewegen sich am Schlusse des Versuches; alle tot nach einer Stunde
7	15°	0,00024 n HCl + HgCl + 0,01 n KNO_3	0,00012 n HCl + HgCl + Paramäcien + 0,01 n KNO_3	← + 0,030 " (20′)	39 000	Tot nach 7 Minuten
8	17°	0,00013 n HCl + HgCl	0,000067 n HCl + HgCl	→		
9	16°	0,0002 n HCl + HgCl	0,0001 n HCl + HgCl	→ + 0,025 Volt		
10	15°	0,0002 n HCl + HgCl + 0,005 n KNO_3	0,0001 n HCl + HgCl + 0,005 n KNO_3	→ + 0,013 "		
11	15°	0,00024 n HCl + HgCl + 0,01 n KNO_3	0,00012 n HCl + HgCl + 0,01 n KNO_3	→ + 0,013 "		

der Kette genau zu bestimmen; jedoch war letzterer bei Versuch 10 und 11 kleiner als der durch die Formel auf p. 11 erforderte, d. h. 0,013 Volt statt 0,029 Volt. Die Ursache dieses Unterschiedes liegt wahrscheinlich darin, daß das benutzte KNO_3 eine äußert geringe Menge Chlorid enthielt. Ohne Zusatz von KNO_3 war die Potentialdifferenz der Kette beim Kontrollversuch 9 größer, nämlich 0,025 Volt, jedoch war es infolge des großen Widerstandes der verwendeten verdünnten Säurelösungen schwer, genaue Bestimmungen zu machen. Deshalb ist in den Versuchen 2, 3 und 8 nur die Richtung des Stromes angegeben; in denselben lag die Potentialdifferenz zwischen 0,020 und 0,040 Volt; eine genauere Bestimmung war eben nicht möglich.

Die verwendete Säurekonzentration war in beiden Gliedern des in Fig. 3 gezeichneten Apparates gleich, mit Ausnahme von Versuch 7, in welchem die Konzentration 0,00024 n und 0,00012 n betrug. Da im Kontrollversuch 11 ein Potentialunterschied von 0,013 Volt vorhanden war, so würde der tatsächliche Potentialunterschied in Versuch 4 0,043 Volt statt 0,030 Volt sein.

Tabelle 6.

Verhältnis zwischen Paramäcien und Säure in den in Tabelle 5 gegebenen Versuchen.

Nummer des Versuches	Gewicht der verwendeten Paramäcien	Gewicht der verwendeten Säure	Paramäcien : Säure
1	21,0 mg	0,012 mg	1750 : 1
2	10,8 „	0,012 „	900 : 1
3	17,1 „	0,022 „	778 : 1
4	26,2 „	0,018 „	1455 : 1
5	2,9 „	0,018 „	162 : 1
6	19,9 „	0,018 „	1106 : 1
7	21,6 „	0,022 „	982 : 1

Die angewandte Säurekonzentration tötete die Paramäcien nach 7—45 Minuten, doch konnte keine genaue Bestimmung der Zahl der getöteten Paramäcien gemacht werden bei Gegenwart von Kalomel, weil das Kalomel einen störenden Einfluß ausübte. Die Gesamtzahl der Paramäcien wurde vor dem Versuch bestimmt und variierte von 19000 bis 46000.

Aus der vierten Spalte von Tabelle 5 ersieht man, daß nicht nur keine Verminderung der Cl^--Ionenkonzentration, sondern im Gegenteil eine Zunahme derselben statt hat. Aus sehr vielen Galvanometerablesungen geht sicher hervor, daß genau wie bei der H^+-Ionen-

konzentrationsverminderung der Prozeß zunächst sehr schnell verläuft und allmählich langsamer wird. In Versuch 4, wo die Säurelösungen um 1^{17} hergestellt wurden, waren z. B. die Galvanometerablesungen (Nullpunkt = 54,55) folgende:

um 1^{19}	54,95	um 1^{36}	56,40
„ 1^{21}	55,60	„ 1^{37}	56,90
„ 1^{23}	55,95		

Zu Versuch 5 waren die Säurelösungen um 3^{39} hergestellt und die Galvanometerablesungen (Nullpunkt = 54,85) folgende:

um 3^{43}	56,70	um 4^{59}	58,05
„ 3^{46}	57,20	„ 5^{09}	58,60
„ 3^{49}	57,80	„ 5^{19}	58,95
„ 4^{54}	57,95		

Daraus geht hervor, daß bei beständiger Abnahme der H^+-Ionen-Cl^--Ionen doch in derselben Zeit zunehmen. Selbst sofort nach der Herstellung der Säurelösung, d. h. im Anfang des Versuches findet keine Verminderung der Chlorionenkonzentration, sondern eine Zunahme derselben statt. Diese Zunahme ist von der Gegenwart der Paramäcien abhängig, und da letztere durch Zusatz von Säure resp. H^+-Ionen verletzt werden, so kann man annehmen, daß sie eine Tötungserscheinung ist, hervorgerufen durch Zerfallen des Protoplasmas. Wenn diese Erklärung richtig ist, so mußten Paramäcien Chlorionen aussenden, wenn sie auf irgend eine Weise getötet werden. Tatsächlich kann man dies durch folgenden Versuch zeigen. Fügt man einige Tropfen Salpetersäure (1) zu destilliertem Wasser allein, (2) zu destilliertem Wasser, in welchem die verwendeten, vorher sehr sorgfältig gewaschenen Paramäcien eine Stunde lang gewesen sind, und (3) zu destilliertem Wasser, in welches die Paramäcien (durch Zentrifugieren isoliert) hineingegeben werden. Wenn man jetzt zum Kochen erhitzt und einige Tropfen Silbernitratlösung zu den Lösungen hinzufügt, so entsteht in allen eine Spur von Trübung, und zwar in (1) kaum merkbar nach Verlauf von 15 Minuten, in (2) eben erkennbar nach 5 Minuten, und in (3) deutlich nach 5 Minuten. Bei diesem Versuch muß man mindestens 5000 Paramäcien verwenden, um ein einwandfreies Resultat zu bekommen. Da in den Versuchen, Tabelle 5, die Paramäcien so weit verletzt waren, daß sie schon während der Versuche teilweise starben (vergl. Spalte 6), so kann man aus dem Vorhergehenden schließen, daß sie etwa infolge einer Veränderung der Permeabilität ihrer (verletzten)

Plasmahaut Chloride verlieren[1]). Berechnet man die Menge des ausgeschiedenen Chlors, so ist dies in den Versuchen 4 und 5 mehr als 0,18 Proz. des Gewichts der Paramäcien.

Vergleich mit früheren Versuchen.

Vergleicht man die in den Tabellen 1 bis 3 angegebenen Resultate mit denjenigen, welche durch die nach Zusatz von Paramäcien erzeugte Leitfähigkeitsverminderung gewonnen wurden[2]), so sieht man, daß in beiden Untersuchungen die durch lebendes Protoplasma erzeugte Verminderung des Alkalis größer ist als die der Säure (42—70 Proz. für Salzsäure in der vorliegenden Arbeit, und 0—23 Proz. in der früheren; und für Kaliumhydroxyd 75—92 Proz. resp. 4—21 Proz.). Betreffs der Mengen wirklich reagierender Säure oder Alkalis besteht auch ein Unterschied. In dieser Arbeit variiert die mit lebenden Paramäcien reagierende Säure oder Alkali, in Prozenten des Gewichts der verwendeten Paramäcien umgerechnet, von 0,08 bis 0,30 Proz. für HCl und von 0,74 bis 1,95 Proz. für KOH; in den früheren Versuchen variieren jedoch die Prozentsätze von 0,003 bis 0,07 Proz. für HCl und von 0,02 bis 0,58 Proz. für KOH. Also in der früheren Arbeit überstiegen die berechneten Mengen entnommener Salzsäure und Kaliumhydroxyds nicht 0,07 resp. 0,6 Proz., während in den vorliegenden Versuchen die maximalen Beträge 0,3 und 1,95 Proz. waren.

Der zwischen den Versuchsreihen vorhandene Unterschied ist zum Teil durch die Verschiedenheit der verwendeten Paramäcien zu erklären[3]), zum Teil auch durch die Unmöglichkeit, bei Beobachtungen

1) Bekanntlich ist der osmotische Druck des Protoplasmas innerhalb der Plasmahaut beträchtlich. Auch wird die Leitfähigkeit des Protoplasmas nach dem Tode vergrößert. Obige Versuche veranschaulichen sehr deutlich das Vorhandensein von Chlorionen im Protoplasma.

2) Loc. cit., Tabellen 10, 11 und 12.

3) Die erste Versuchsreihe wurde im Frühjahr mit Paramäcien gemacht, welche gegen Säuren und Alkalien etwas widerstandsfähiger waren. Die für vorliegende Versuche verwendeten Paramäcien zeigten geringere Widerstandsfähigkeit, und zwar wirkten Säuren und Alkalien schon tödlich bei ungefähr einem Drittel der früher angewandten Konzentration. Obgleich die am Schlusse der Versuche jedesmal überlebenden Paramäcien längere Zeit lebend blieben und später wieder zum Versuch dienten, starben doch die zu den vorliegenden Versuchen verwendeten Tiere meistens innerhalb 2 Stunden, obwohl sie nach den Versuchen zum größten Teil noch lebten. Die vergrößerte Aufnahme von Säure und Alkali ist zum Teil durch die verhältnismäßig

von relativer Leitfähigkeit eine Galvanometerablesung zu machen, ehe eine gewisse Menge Säure oder Alkali schon verschwunden ist; infolgedessen ist die beobachtete Leitfähigkeitsverminderung geringer als die tatsächlich vorhandene.

Die eigentliche Ursache dieser Differenz liegt jedoch in der angewandten Methode begründet. Berechnet man aus der Leitfähigkeitsabnahme die durch lebende Paramäcien erzeugte Konzentrationsverminderung von Säuren und Alkalien, so nimmt man an, daß sowohl Kationen wie auch Anionen gleichmäßig verschwinden. Wenn jedoch nur H^+- oder OH^--Ionen verschwinden, dann sind die berechneten Beträge zu klein. In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, daß Cl^--Ionen zurückblieben, obwohl H^+-Ionen verschwinden, wenn man Salzsäure verwendet, und das gleiche gilt wahrscheinlich auch von den Anionen der anderen verwendeten Säuren, vielleicht auch von den Kationen der verwendeten Alkalien. Ferner wird in den Berechnungen nicht berücksichtigt, daß Elektrolyte aus dem Protoplasma der verletzten oder getöteten Paramäcien in die Lösung hineingehen. Infolgedessen werden auch wieder die berechneten Mengen Säure und Alkali zu klein.

Die in vorliegender Arbeit angewandte Methode ist lediglich von den H^+- bezw. OH^--Ionen abhängig und wird nicht von den anderen Ionen beeinflußt. Deshalb besitzt diese Methode eine Genauigkeit, welche die frühere noch nicht erreicht hat. Jedoch muß man annehmen, daß die Resultate zu hoch sind, da bei Kontrollversuchen mit in die beiden Glieder des in Fig. 2 gezeichneten Apparates gebrachten Lösungen, deren Konzentration etwa 2 zu 1 betrugen, die beobachtete Potentialdifferenz höher als die berechnete gefunden wurde. So war mit Salzsäure in 0,02 n NaCl-Lösung die beobachtete Potentialdifferenz 0,030 Volt bis 0,040 Volt statt des berechneten Wertes von 0,019 Volt, und mit Kaliumhydroxyd in 0,02 n KCl-Lösung 0,024 Volt bis 0,028 Volt statt 0,019 Volt. Infolge der großen Verdünnung der verwendeten Säure- und Alkalilösungen ist es schwer, etwa mögliche Versuchsfehler zu untersuchen [1].

kleinere Zahl der in vorliegender Arbeit verwendeten Paramäcien zu erklären, infolgedessen die Säure- und Alkaliverminderung relativ größer ist.

1) Der durch Aussetzen von alkalischen Lösungen an die Luft erzeugte Versuchsfehler scheint vernachlässigt werden zu können. Die Farbe einer 0,0001 n $Ba(OH)_2$-Lösung, zu welcher Phenolphthaleïn zugesetzt ist, verändert sich nur sehr langsam (d. h. nach 1—2 Tagen), wenn sie an die Luft in dem in Fig. 2 gezeichneten Apparat gebracht wird.

Der Grad der durch Paramäcien erzeugten Abnahme von Säure und Alkali ist geringer als das erreichbare Maximum, da die Tiere am Schluß der Versuche noch lebten. Die genaue Bestimmung dieses Maximums ist schwer, und zwar scheint die Menge der verschwindenden Säure und des Alkalis von dem funktionellen Zustand der Tiere zur Zeit des Versuches abhängig zu sein. Es ist interessant, die prozentige Abnahme von Säure und Alkali in den beiden Versuchsreihen mit der von Proteïden entnommenen Menge von Säure und Alkali zu vergleichen. Cohnheim[1]) fand, daß Albumose, Protalbumose, Deuteroalbumose und Antipeptone eine Verbindung mit resp. 4,16 Proz., 4,32 Proz., 5,48 Proz. und 15,87 Proz. eingehen, und Bugarsky und Liebermann[2]) fanden, daß Albumin und Albumose eine Verbindung von resp. 2 Proz. und 4 Proz. ihres Gewichts mit Natriumhydroxyd eingehen. Die obigen Mengen von Salzsäure überschreiten häufig die von lebendem Protoplasma maximal aufgenommene Menge, welche in vorliegenden Versuchen beobachtet wurde.

Vergleichung der verwendeten Methoden.

Eine Vergleichung der Vorteile der beiden Methoden zur Bestimmung der Mengen, in welchen lebendes Protoplasma mit Säuren und Alkalien reagiert, dürfte am Platze sein.

Die erste Methode, mittelst welcher die durch lebende Paramäcien erzeugte Leitfähigkeitsabnahme in Säure- und Alkalilösungen untersucht worden ist, hat den Vorzug der Einfachheit. Der verwendete Apparat kann leicht in Betrieb gesetzt werden und erfordert alsdann nur wenig Sorgfalt. Die Beobachtungen sind nicht schwer zu machen, und die Ausführung der Versuche bietet keine beträchtlichen Schwierigkeiten. Jedoch werden die Galvanometerablesungen durch alle vorhandenen Elektrolyte beeinflußt. Um die Menge reagierender Säure resp. Alkali genau zu bestimmen, muß man wissen, 1) den Grad, in welchem die Anionen der Säuren und die Kationen der Basen verschwinden, und 2) die Menge von Elektrolyt, welche von verletztem oder totem Protoplasma abgegeben wird. Die letztere Bestimmung bietet beträchtliche Schwierigkeiten. Endlich hat diese Methode den Nachteil, daß es unmöglich ist, die erste Galvanometerablesung zu machen, bevor nicht eine gewisse Menge Säure oder Alkali schon verschwunden ist. Die beobachtete Leitfähigkeitsabnahme ist deshalb geringer, als die tatsächlich vorhandene.

1) Zeitschr. f. Biologie, Bd. 33, 1896, p. 489.
2) Arch. f. d. ges. Physiol., Bd. 72, 1898, p. 51.

Die zweite Methode, bei welcher Palladiumwasserstoffelektroden verwandt werden, erfordert mehr Vorbereitungen und bietet größere Schwierigkeiten als die erstere. Sie hat jedoch den wichtigen Vorteil, daß sie im Prinzip einfacher und genauer ist, da sie direkt die Potentialdifferenz, welche bloß durch Verminderung der H^+-Ionenkonzentration erzeugt wird, mißt und von anderen etwa vorhandenen Ionen unabhängig ist. Sie besitzt ferner den Vorteil, daß die im Anfang des Versuches vorhandene Säure-, resp. Alkalikonzentration bekannt ist, weshalb eine Bestimmung der gesamten Konzentrationsverminderung, welche während der Dauer des Versuches stattfindet, gemacht werden kann. Endlich zeichnet sich diese Methode durch größere Feinheit vor der ersteren aus, da Säure- und Alkalilösungen von geringerer Konzentration verwendet werden können.

Zusammenfassung.

Durch Bestimmungen der Konzentrationsabnahme von Säure- und Alkalilösungen mittels Palladiumwasserstoffelektroden wird gezeigt,

1) daß lebendes Protoplasma von Paramäcien in eine Verbindung mit Säuren (HCl und H_2SO_4) und Alkalien (KOH und NaOH) eintritt, bei welcher Reaktion H^+- und OH^--Ionen verschwinden;

2) daß die an dieser chemischen Reaktion teilnehmende Menge Säure kleiner ist, als die Menge Alkali; und zwar waren die beobachteten Mengen für Säuren 0,08 bis 0,30 Proz. des Gewichts der verwendeten Paramäcien, und für Alkalien 0,74—1,95 Proz.

Ferner wird unter Benutzung von Kalomelelektroden gezeigt,

3) daß, wenn man Salzsäure zum Versuch verwendet, die Cl^--Ionen, im Gegensatz zu den H^+-Ionen, nicht verschwinden, und

4) daß verletztes oder totes Protoplasma Cl^--Ionen an die verwendeten Lösungen abgibt.

An dieser Stelle möchte ich nochmals Herrn Prof. Verworn, in dessen Institut diese Arbeit größtenteils angefertigt wurde, meinen Dank aussprechen. Ebenso bin ich Herrn Prof. Nernst zu Dank verpflichtet für die gütige Erlaubnis, die Apparate des Physikalisch-chemischen Instituts benutzen zu dürfen, und ebenso Herrn Prof. Coehn, auf dessen Anregung ich die Palladiumelektroden verwendete, und dessen liebenswürdiges Interesse und Unterstützung mir über manche experimentellen Schwierigkeiten hinweggeholfen hat.


24ColorCard CameraTrax.com